

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2000-503037
(P2000-503037A)

(43)公表日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 7 D 233/60	1 0 3	C 0 7 D 233/60	1 0 3
A 6 1 K 7/13		A 6 1 K 7/13	
C 0 7 D 233/56		C 0 7 D 233/56	
233/60	1 0 1	233/60	1 0 1
233/61	1 0 1	233/61	1 0 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 62 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-506576
(86) (22)出願日	平成10年7月13日(1998.7.13)
(85)翻訳文提出日	平成11年3月16日(1999.3.16)
(86)国際出願番号	PCT/FR98/01535
(87)国際公開番号	WO99/03836
(87)国際公開日	平成11年1月28日(1999.1.28)
(31)優先権主張番号	97/09028
(32)優先日	平成9年7月16日(1997.7.16)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(71)出願人	ロレアル フランス国 75008 パリ リュ ロワイ ヤル 14
(72)発明者	ジュネ, アラン フランス国 93600 オルネースーブワ リュ デ コケリコ 9
(72)発明者	ラグランジュ, アラン フランス国 77770 クーヴレイ リュ ドウ モントリ 5
(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外1名)

最終頁に続く

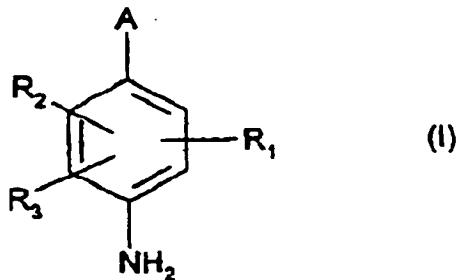
(54)【発明の名称】 新規なカチオン性酸化ベース、ケラチン繊維の酸化染色のためのその使用、染色組成物及び染色方法

(57)【要約】

本発明は、少なくとも一のカチオン基Zを有する新規なモノベンゼン酸化ベースに関し、Zが少なくとも一の第4級不飽和環を含む脂肪鎖より選択されてなり、ケラチン繊維の酸化染色のためのその使用、これを含有する染色組成物及びこれを使用する酸化染色方法に関する。

【特許請求の範囲】

1. 下記の化学式(I) :



[上記式中、

・R₁、R₂及びR₃は、同一でも相違してもよく、水素原子；ハロゲン原子；Z基；(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；N-Z-アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆)アルキル基；N-Z-アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルカルボキシル基；(C₁-C₆)アルキルカルボキシル基；C₁-C₆N-アルキルアミノスルホニル基；アミノスルホニル基；N-Z-アミノスルホニル基；C₁-C₆N-アルキルアミノスルホニル基；C₁-C₆アミノスルホニルアルキル基；C₁-C₆N-Z-アミノスルホニルアルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆)アルキル基；カルバミル基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)モノヒドロキシアルキル基；C₂-C₆ポリヒドロキシアル

キル基 ; ($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基 ; シアノ基 ; OR₆ または SR₆ 基 ; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル、トリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N-Z-アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N-($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル、カルバミル、N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、アミノスルホニル、N-Z-アミノスルホニル、 $C_1 - C_6$ N-アルキルアミノスルホニル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル、チオカルバミルまたはホルミル基、またはZ基で保護されたアミノ基；あるいは $C_1 - C_6$ アミノアルキル基において、アミンが $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1 - C_6$ アルキルカルボニル、カルバミル、N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される 1 または 2 の同一または相違する基、または Z 基で置換されてなるものを表し；

・ R₆ が、 $C_1 - C_6$ アルキル基； $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基； $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基；Z 基；($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；アリール基；ベンジル基；カルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基；カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基；N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基； $C_1 - C_6$ アミノスルホニルアルキル基； $C_1 - C_6$ N-Z-アミノスルホニルアルキル基；N-($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルフィニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；

) アルキル基

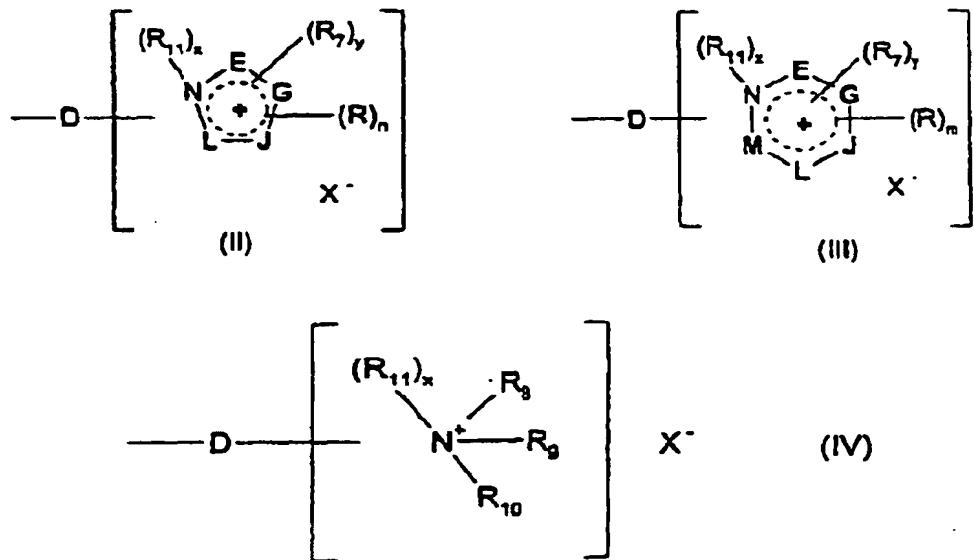
; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基; $C_1 - C_6$ アミノアルキル基; $C_1 - C_6$ アミノアルキル基において、アミンが $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、ホルミル、トリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル、カルバミル、N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、N, N-ジ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、チオカルバミル及び $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基から選択される 1 または 2 の同一または相違する基、または Z 基で置換されてなるものを表し;

- A は、-NR₄R₅ またはヒドロキシル基を表し;
- R₄ 及び R₅ は、同一でも相違しても良く、水素原子; Z 基; $C_1 - C_6$ アルキル基; $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基; $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基; ($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基; アリール基; ベンジル基; シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基; カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基; N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基; N, N-ジ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基; チオカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基; $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基; $C_1 - C_6$ スルホアルキル基; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基; ($C_1 - C_6$) アルキルスルフィニル ($C_1 - C_6$) アルキル基; $C_1 - C_6$ アミノスルホニルアルキル基; $C_1 - C_6$ N-Z-アミノスルホニルアルキル基; N-($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基; N, N-ジ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基; $C_1 - C_6$ アミノアルキル基; $C_1 - C_6$ アミノアルキル基において、アミンが $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、カルバミル、N-($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される 1 また

は 2 の同一または相違する基、または Z 基で置換されてなるものを表し：

- ・ Z は、下記の化学式 (II) 及び (III) の不飽和カチオン基、及び下記の化学式

(IV) の飽和カチオン基：



{ · D は、好ましくは 1 から 14 の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキル鎖を表し、これは一以上の異種原子、例えば酸素、硫黄または窒素原子によって断裂可能であり、またこれは一以上のヒドロキシルまたは $C_1 - C_6$ アルコキシ基によって置換可能であり、さらに一以上のケトン官能基を坦持可能な結合鎖であり；

・ 環を成す E、G、J、L 及び M は、同一でも相違しても良く、炭素、酸素、硫黄または窒素原子を表し；

・ n は、0 から 4 の整数を表し；

・ m は、0 から 5 の整数を表し；

・ R は、同一でも相違しても良く、Z 基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、トリ ($C_1 - C_6$) アルキルシラン ($C_1 - C_6$) アルキル基、アミ

ド基、アルデヒド基、カルボキシル基、(C₁—C₆)アルキルカルボニル基、チオ基、C₁—C₆チオアルキル基、C₁—C₆アルキルチオ基、アミノ基、(C₁—C₆)

アルキルカルボニル、カルバミルまたはC₁—C₆アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基を表し；NHR”基またはNR”R’’基において、R”及びR’’が、同一でも相違しても良く、C₁—C₆アルキル基、C₁—C₆モノヒドロキシアルキル基またはC₂—C₆ポリヒドロキシアルキル基を表し；

・R₇は、C₁—C₆アルキル基、C₁—C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂—C₆ポリヒドロキシアルキル基、シアノ(C₁—C₆)アルキル基、トリ(C₁—C₆)アルキルシラン(C₁—C₆)アルキル基、(C₁—C₆)アルコキシ(C₁—C₆)アルキル基、カルバミル(C₁—C₆)アルキル基、(C₁—C₆)アルキルカルボキシ(C₁—C₆)アルキル基、ベンジル基または上記化学式(II)、(III)または(IV)のZ基を表し；

・R₈、R₉及びR₁₀は、同一または相違し、C₁—C₆アルキル基、C₁—C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂—C₆ポリヒドロキシアルキル基、(C₁—C₆)アルコキシ(C₁—C₆)アルキル基、シアノ(C₁—C₆)アルキル基、アリール基、ベンジル基、C₁—C₆アミドアルキル基、トリ(C₁—C₆)アルキルシラン(C₁—C₆)アルキル基またはC₁—C₆アミノアルキル基において、アミンが(C₁—C₆)アルキルカルボニル、カルバミルまたはC₁—C₆アルキルスルホニル基によって保護され；R₇、R₈及びR₉のうち二つの基が、その結合する窒素原子と共に飽和の5員または6員の炭素環または一以上の異種原子を含む環を形成可能であり、前記環は、無置換またはハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁—C₆アルキル基、C₁—C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂—C₆ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C₁—C₆)アルキル基、C₁—C₆アルコキシ基、トリ(C₁—C₆)アルキルシラン(C₁—C₆)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、ケト(C₁—C₆)アルキル基、チオ基、C₁—C₆チオアルキル基、C₁—C₆アルキルチオ基、アミノ基または、(C₁—C₆)アルキルカルボニル、カルバミルまたはC₁—C₆アルキルスルホニル基で保護された

アミノ基を表し ; R_8 、 R_9 及び R_{10} のうち一つが、第一の基 Z と同一または相違してなる第二の基 Z を表すことができ ;

・ R_{11} が、 C_1-C_6 アルキル基 ; C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基 ; C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基 ; アリール基 ; ベンジル基 ; C_1-C_6 アミノアルキル

基、 C_1-C_6 アミノアルキル基において、アミンが (C_1-C_6) アルキルカルボニル、カルバミルまたは C_1-C_6 アルキルスルホニル基によって保護されてなるもの ; カルボキシ (C_1-C_6) アルキル基 ; シアノ (C_1-C_6) アルキル基 ; カルバミル (C_1-C_6) アルキル基 ; C_1-C_6 トリフルオロアルキル基 ; トリ (C_1-C_6) アルキルシラン (C_1-C_6) アルキル基 ; C_1-C_6 スルホンアミドアルキル基 ; (C_1-C_6) アルキルカルボキシ (C_1-C_6) アルキル基 ; (C_1-C_6) アルキルスルフィニル (C_1-C_6) アルキル基 ; (C_1-C_6) アルキルスルホニル基 ; (C_1-C_6) アルキルケト (C_1-C_6) アルキル基 ; $N-(C_1-C_6)$ アルキルカルバミル (C_1-C_6) アルキル基 ; $N-(C_1-C_6)$ アルキルスルホンアミド (C_1-C_6) アルキル基を表し ;

・ x 及び y が、 0 または 1 の整数であって、下記の条件に従い :

・ 化学式 (II) の不飽和カチオン基において :

・ $x = 0$ の場合、結合鎖 D は窒素原子に結合し、
 ・ $x = 1$ の場合、結合鎖 D は環を成す E、G、J または L の一に結合し、

・ y は 1 の値のみをとり得る :

1) 環を成す E、G、J 及び L が、同時に炭素原子を表し、 R_7 が不飽和環の窒素原子に坦持されている場合 ; あるいはまた、

2) 環を成す E、G、J 及び L の少なくとも一が、 R_7 に結合した窒素原子を表す場合 ;

・ 化学式 (III) の不飽和カチオン基において :

・ $x = 0$ の場合、結合鎖 D は窒素原子に結合し、
 ・ $x = 1$ の場合、結合鎖 D は環を成す E、G、J、L または M の一に結合し、

・ 環を成す E、G、J、L 及び M の少なくとも一が二価の原子を表す場合及び R₁ が不飽和環の窒素原子に垣持されている場合にのみ、y は 1 の値をとり得る：

・ 化学式 (IV) のカチオン基において：

・ x = 0 の場合、結合鎖は R₈ から R₁₀ の基を垣持する窒素原子

に結合し、

・ x = 1 の場合、R₈ から R₁₀ の二つの基が、その結合する窒素原子と共に上記の飽和 5 員または 6 員環を形成し、結合鎖 B が前記飽和環の炭素原子に垣持されてなる} を表し；

・ X が、単価または二価のアニオンを表し；

・ 化学式 (II) または (III) の不飽和カチオン基 Z の数が、少なくとも 1 に等しく；

・ A が、-N R₄ R₅ を表し、R₄ または R₅ が結合鎖 B がケトン基を含むアルキル鎖を表す Z 基を表し、前記ケトン基は-N R₄ R₅ 基の窒素原子に直接結合しておらず；

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(1-ピリジニウム) エチルアニリンクロライド、及びこれらの酸との付加塩を除外する]の化合物及びその酸との付加塩。

2. 化学式 (II) の不飽和基 Z の環が、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール及びトリアゾール環より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

3. 化学式 (III) の不飽和基 Z の環が、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン及びトリアジン環より選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化合物。

4. R₈、R₉ 及び R₁₀ のうち二つの基が、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環またはモルホリン環を形成することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の化合物。

5. X が、ハロゲン原子、水酸化物塩、硫酸水素塩及びC₁—C₆アルキルスルファートより選択されることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の化合物。

6. • 1-[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ブロミド；

• 1-[3-(2, 5-ジアミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 3-[3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール

-1-イウム=クロライド；

• 3-[3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 3-[3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 3-[3-(4-アミノ-2-フルオロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=モノハイドарат；

• 3-[3-(4-アミノ-2-シアノフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 1-[2-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 1-(5-アミノ-2-ヒドロキシベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 1-[2-(2, 5-ジアミノフェニル)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

• 3-[2-(2, 5-ジアミノフェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

- ・ 1 - { 2 - [(4 -アミノフェニル) エチルアミノ]エチル } - 3 -メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ N , N - ビス [2 - (3 -メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム) エチル] - 4 - アミノアニリン = ジクロライド ;
- ・ 3 - [2 - (4 -アミノフェニルアミノ) ブチル] - 1 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 1 - { [5 -アミノ - 2 - (2 -ヒドロキシエチルアミノ) フェニルカルバモイル] メチル } - 3 -メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - [2 - (2 , 5 -ジアミノフェノキシ) エチル] - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = プロミド ;

- ・ 2 - (2 , 5 -ジアミノフェノキシメチル) - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - [3 - (4 -アミノフェニルアミノ) プロピル] - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - [3 - (4 -アミノ - 3 -メチルフェニルアミノ) プロピル] - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - [(2 , 5 -ジアミノフェニルカルバモイル) メチル] - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - { 2 [2 - (2 -アミノ - 5 -ヒドロキシフェニル) アセチルアミノ]エチル } - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;
- ・ 4 - [(5 -アミノ - 2 -ヒドロキシンジルカルバモイル) メチル] - 1 , 3 -ジメチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド ;

及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

7 . 請求項 1 から 6 のいずれか一項に定義される化学式 (I) の化合物の、ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしての使用。

8 . ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物

であつて、染色に適した媒体中に請求項 1 から 6 のいずれか一項に定義される少なくとも一の化合物を酸化ベースとして含むことを特徴とする組成物。

9. 化学式 (I) の化合物が、染色組成物全重量に対して 0. 0005 から 1.2 重量%を占めるなどを特徴とする請求項 8 に記載の組成物。

10. 化学式 (I) の化合物が、染色組成物全重量に対して約 0. 005 から 6 重量%を占めるなどを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

11. 染色に適した媒体（または支持体）が、水または、C₁ - C₄ 低級アルコール、グリセリン、グリコール及びグリコールエーテル、芳香族アルコール、類似生成物及びこれらの混合物より選択される少なくとも一の有機溶媒と水との混合物からなることを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の組成物。

12. pH が、3 から 12 であることを特徴とする請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載の組成物。

13. 化学式 (I) の化合物以外のパラフェニレンジアミン、ビス(フェニル)アルキレンジアミン、化学式 (I) の化合物以外のパラアミノフェノール、オルトアミノフェノール及び複素環ベースより選択される少なくとも一の付加的酸化ベースを含有することを特徴とする請求項 8 から 12 のいずれか一項に記載の組成物。

14. 付加的な酸化ベースが、染色組成物全重量に対して 0. 0005 から 1.2 重量%を占めるなどを特徴とする請求項 13 に記載の組成物。

15. 少なくとも一のカプラー及び／または少なくとも一の直接染料を含有することを特徴とする請求項 8 から 14 のいずれか一項に記載の組成物。

16. カプラーが、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタジフェノール及び複素環カプラー、及びこれらの酸との付加塩より選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の組成物。

17. カプラーが、染色組成物全重量に対して 0. 0001 から 1.0 重量%を占めるなどを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の組成物。

18. 酸との付加塩が、塩酸塩、臭素酸塩、硫酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩より選択されることを特徴とする請求項 8 から 17

のいずれか一項に記載の組成物。

19. ケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色のための方法において、請求項 8 から 18 のいずれか一項に定義される少なくとも一の酸化染色組成物をこれら繊維に適用し、酸性、中性またはアルカリ性の pH にて、使用時に初めて染色組成物に添加される酸化剤または、分離方法で同時または連続的に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して色を発色させることを特徴とする方法。

20. 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩及びペル塩、例えばペルボラート及びペルスルファートより選択されることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

21. 第一の区画には請求項 8 から 18 のいずれか一項に定義される染色組成物を収容し、第二の区画には酸化組成物を収容してなる多区画染色キットまたは多

区画染色装置。

【発明の詳細な説明】

新規なカチオン性酸化ベース、

ケラチン繊維の酸化染色のためのその使用、染色組成物及び染色方法

明細書

本発明は、少なくとも一のカチオン基Zを有する新規なモノベンゼン酸化ベースに関し、Zは、少なくとも一の第四級不飽和環を有する脂肪鎖より選択されるものであって、また、ケラチン繊維の酸化染色のためのその使用、これを含有する染色組成物及びこれを使用する酸化染色方法に関する。

ケラチン繊維、特にヒトの髪を、酸化染色前駆体、特に、オルト-またはパラ-フェニレンジアミン、オルト-またはパラ-アミノフェノール及び複素環化合物、例えばジアミノピラゾール誘導体等の一般的に酸化ベースと呼称される化合物を用いて染色することは既知の操作である。酸化染色前駆体、または酸化ベースは、無色または淡色の化合物であって、酸化生成物と混合されると酸化縮合の行程によって着色化合物及び染料を生成可能である。

これらの酸化ベースによって得られる色合いが、カプラーまたは着色調整剤と混合されることによって異なることもまた既知であり、着色調整剤は、特に芳香族メタ-ジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及び所定の複素環化合物より選択される。

酸化ベース及びカプラーに使用される分子が多様であることも、得られる着色の多様性の一因である。

これらの酸化染料を用いて得られる、いわゆる“パーマネント”染色は、さらに一定数の要求を満たさねばならない。したがって、毒生物学的欠点を持たず、色合いが望ましい強さで得られ、外的作用（光、悪天候、洗浄、パーマネント・ウェーブ、発汗、摩擦）に対して優れた耐性を示さねばならない。

染料はまた、白髪を被覆でき、最終的には出来る限り非選択的なものでなければならない。すなわち、実際のところ、毛先と毛根部では敏感化の程度（傷み具合）の異なる同一のケラチン繊維の全長に渡って、得られる色の違いをできる限り小さくしなければならない。

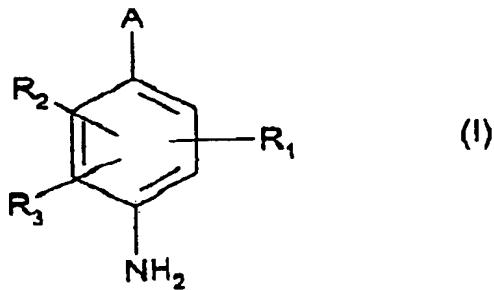
特に、米国特許5,139,532号において、ケラチン繊維を、通常標準的

なパラフェニレンジアミン、すなわちカチオン基を有しない化合物を使用して得られるものよりも赤みの強い濃い色合いに酸化染色するために、所定のカチオンパラ-フェニレンジアミン誘導体、すなわち、より正確には、アミノ基の一つが第四級脂肪鎖によってモノ置換されてなるパラフェニレンジアミンを使用することが既に提案されている。しかしながら、先行特許に記載のパラフェニレンジアミンを使用しても、広範な色は得られず、さらにまた、得られる着色は、髪がさらされうる様々な形態の攻撃（光の作用、発汗、シャンプー等）に対する耐性の観点から必ずしも十分なものではない。

ここに、出願人は、全く驚くべき、また予期せぬことに、下記の化学式(I)の所定の新規なモノベンゼン酸化ベースであって、少なくとも一のカチオン基Zを有し、Zが少なくとも一の第四級不飽和環を有する脂肪鎖より選択されてなる化合物が、酸化染色前駆体としての使用に好適であるのみならず、広範な色を網羅し、ケラチン繊維がさらされうる様々な処理に対抗する優れた特性を有する強い発色を生じる染色組成物を得ることも可能にすることを見いだした。最後に、これらの組成物は、容易に合成可能であることが判っている。

これらの発見が、本発明の基礎を成す。

本発明の第一の主題は、下記化学式(I)の新規な化合物及びその酸との付加塩である。



上記式中、

- R₁、R₂及びR₃は、同一でも相違してもよく、水素原子；ハロゲン原子；Z基；(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；N-Z-アミノ(C₁-C₆)アルキルカルボニル基；N-(C₁-C₆)アルキル

アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル基 ; N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル基 ; アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; N-Z-アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; N- ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; カルボキシル基 ; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル基 ; $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基 ; アミノスルホニル基 ; N-Z-アミノスルホニル基 ; $C_1 - C_6$ N-アルキルアミノスルホニル基 ; N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル基 ; $C_1 - C_6$ アミノスルホニルアルキル基 ; N- ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; カルバミル基 ; N- ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル基 ; N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル基 ; カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; N- ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; $C_1 - C_6$ アルキル基 ; $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル基 ; $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル基 ; ($C_1 - C_6$) アルコキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基 ; $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基 ; シアノ基 ; OR₆ または SR₆ 基 ; ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル、トリフルオロ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N-Z-アミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N- ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノ ($C_1 - C_6$) アルキルカルボニル、($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシル、カルバミル、N- ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルカルバミル、 $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル、アミノスルホニル、N-Z-アミノスルホニル、 $C_1 - C_6$ N-アルキルアミノスルホニル、N, N-ジ ($C_1 - C_6$) アルキルアミノスルホニル、チオカルバミルまたはホルミル基、またはZ基で保護されたアミノ基；あるいは $C_1 - C_6$ アミノアルキル基において、アミンが $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_6$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1 - C_6$

アルキルカルボニル、カルバ

ミル、N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル、N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル、(C₁-C₆)アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ(C₁-C₆)アルキルカルボニル、(C₁-C₆)アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される1または2の同一または相違する基、またはZ基で置換されてなるものを表し；

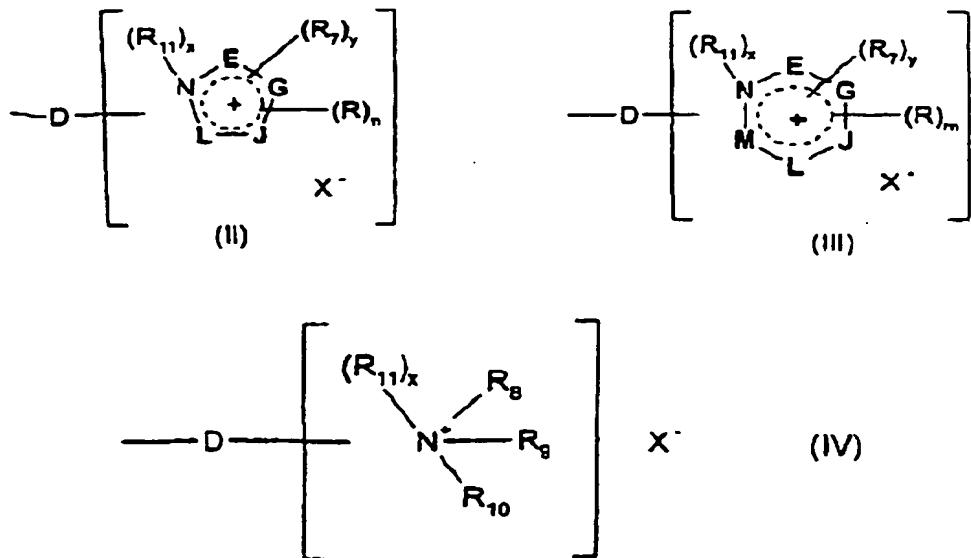
・R₆が、C₁-C₆アルキル基；C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基；C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基；Z基；(C₁-C₆)アルコキシ(C₁-C₆)アルキル基；アリール基；ベンジル基；カルボキシ(C₁-C₆)アルキル基；(C₁-C₆)アルキルカルボキシ(C₁-C₆)アルキル基；シアノ(C₁-C₆)アルキル基；カルバミル(C₁-C₆)アルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル(C₁-C₆)アルキル基；C₁-C₆トリフルオロアルキル基；C₁-C₆アミノスルホニルアルキル基；C₁-C₆N-Z-アミノスルホニルアルキル基；N-(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆)アルキル基；N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルアミノスルホニル(C₁-C₆)アルキル基；(C₁-C₆)アルキルスルフィニル(C₁-C₆)アルキル基；(C₁-C₆)アルキルスルホニル(C₁-C₆)アルキル基；(C₁-C₆)アルキルカルボニル(C₁-C₆)アルキル基；C₁-C₆アミノアルキル基；C₁-C₆アミノアルキル基において、アミンがC₁-C₆アルキル、C₁-C₆モノヒドロキシアルキル、C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル、(C₁-C₆)アルキルカルボニル、ホルミル、トリフルオロ(C₁-C₆)アルキルカルボニル、(C₁-C₆)アルキルカルボキシル、カルバミル、N-(C₁-C₆)アルキルカルバミル、N,N-ジ(C₁-C₆)アルキルカルバミル、チオカルバミル及びC₁-C₆アルキルスルホニル基から選択される1または2の同一または相違する基、またはZ基で置換されてなるものを表し；

・Aは、-NR₄R₅またはヒドロキシル基を表し；

・R₄及びR₅は、同一でも相違しても良く、水素原子；Z基；C₁-C₆アルキル基；C₁-C₆モノヒドロキシアルキル基；C₂-C₆ポリヒドロキシアルキル基；

(C₁ - C₆) アルコキシ (C₁ - C₆) アルキル基 ; アリール基 ; ベンジル基 ; シアノ (C₁ - C₆) アルキル基 ; カルバミル (C₁ - C₆) アルキル基 ; N-(C₁ - C₆) アルキルカルバミル (C₁ - C₆) アルキル基 ; N, N-ジ (C₁ - C₆) アルキルカルバミル (C₁ - C₆) アルキル基 ; チオカルバミル (C₁ - C₆) アルキル基 ; C₁ - C₆ トリフルオロアルキル基 ; C₁ - C₆ スルホアルキル基 ; (C₁ - C₆) アルキルカルボキシ (C₁ - C₆) アルキル基 ; (C₁ - C₆) アルキルスルフィニル (C₁ - C₆) アルキル基 ; C₁ - C₆ アミノスルホニルアルキル基 ; C₁ - C₆ N-Z-アミノスルホニルアルキル基 ; N-(C₁ - C₆) アルキルアミノスルホニル (C₁ - C₆) アルキル基 ; N, N-ジ (C₁ - C₆) アルキルアミノスルホニル (C₁ - C₆) アルキル基 ; (C₁ - C₆) アルキルカルボニル (C₁ - C₆) アルキル基 ; C₁ - C₆ アミノアルキル基 ; C₁ - C₆ アミノアルキル基において、アミンが C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ モノヒドロキシアルキル、C₂ - C₆ ポリヒドロキシアルキル、(C₁ - C₆) アルキルカルボニル、カルバミル、N-(C₁ - C₆) アルキルカルバミル、N, N-ジ (C₁ - C₆) アルキルカルバミル、C₁ - C₆ アルキルスルホニル、ホルミル、トリフルオロ (C₁ - C₆) アルキルカルボニル、(C₁ - C₆) アルキルカルボキシル及びチオカルバミル基から選択される 1 または 2 の同一または相違する基、または Z 基で置換されてなるものを表し；

・ Z は、下記の化学式 (II) 及び (III) の不飽和カチオン基、及び下記の化学式 (IV) の飽和カチオン基：



[・Dは、好ましくは1から14の炭素原子を含む直鎖状または分枝状のアルキル鎖を表し、これは一以上の異種原子、例えば酸素、硫黄または窒素原子によって断裂可能であり、またこれは一以上のヒドロキシルまたはC₁～C₆アルコキシ基によって置換可能であり、さらに一以上のケトン官能基を坦持可能な結合鎖であり；

・環を成すE、G、J、L及びMは、同一でも相違しても良く、炭素、酸素、硫黄または窒素原子を表し；

・nは、0から4の整数を表し；

・mは、0から5の整数を表し；

・Rは、同一でも相違しても良く、Z基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆モノヒドロキシアルキル基、C₂～C₆ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C₁～C₆)アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、トリ(C₁～C₆)アルキルシラン(C₁～C₆)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、(C₁～C₆)アルキルカルボニル基、チオ基、C₁～C₆チオアルキル基、C₁～C₆アルキルチオ基、アミノ基、(C₁～C₆)アルキルカルボニル、カルバミルまたはC₁～C₆アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基を表し；NHR"基またはNR"R'"基において、R"及びR'"が、同一でも相違しても良く、C₁～C₆アルキル基、C₁～C₆モノヒド

ロキシアルキル基または C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基を表し；

・ R_7 は、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基、シアノ(C_1-C_6)アルキル基、トリ(C_1-C_6)アルキル基シラン(C_1-C_6)アルキル基、(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6)アルキル基、カルバミル(C_1-C_6)アルキル基、(C_1-C_6)アルキルカルボキシ(C_1-C_6)アルキル基、ベンジル基または上記化学式(II)、(III)または(IV)のZ基を表し；

・ R_8 、 R_9 及び R_{10} は、同一または相違し、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基、(C_1-C_6)アルコキシ(C_1-C_6)アルキル基、シアノ(C_1-C_6)アルキル基、アリール基、

ベンジル基、 C_1-C_6 アミドアルキル基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6)アルキル基または C_1-C_6 アミノアルキル基において、アミンが(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミルまたは C_1-C_6 アルキルスルホニル基によって保護され； R_7 、 R_8 及び R_9 のうち二つの基が、その結合する窒素原子と共に飽和の5員または6員の炭素環または一以上の異種原子を含む環、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環またはモルホリン環を形成可能であり、前記環は、無置換またはハログン原子、ヒドロキシル基、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基、 C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基、ニトロ基、シアノ基、シアノ(C_1-C_6)アルキル基、 C_1-C_6 アルコキシ基、トリ(C_1-C_6)アルキルシラン(C_1-C_6)アルキル基、アミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、ケト(C_1-C_6)アルキル基、チオ基、 C_1-C_6 チオアルキル基、 C_1-C_6 アルキルチオ基、アミノ基または、(C_1-C_6)アルキルカルボニル、カルバミルまたは C_1-C_6 アルキルスルホニル基で保護されたアミノ基を表し； R_8 、 R_9 及び R_{10} のうち一つが、第一の基Zと同一または相違してなる第二の基Zを表すことができ；

・ R_{11} が、 C_1-C_6 アルキル基； C_1-C_6 モノヒドロキシアルキル基； C_2-C_6 ポリヒドロキシアルキル基；アリール基；ベンジル基； C_1-C_6 アミノアルキル基、 C_1-C_6 アミノアルキル基において、アミンが(C_1-C_6)アルキルカルボ

ニル、カルバミルまたは $C_1 - C_6$ アルキルスルホニル基によって保護されてなるもの；カルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；シアノ ($C_1 - C_6$) アルキル基；カルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ トリフルオロアルキル基；トリ ($C_1 - C_6$) アルキルシラン ($C_1 - C_6$) アルキル基； $C_1 - C_6$ スルホンアミドアルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルカルボキシ ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルスルフィニル ($C_1 - C_6$) アルキル基；($C_1 - C_6$) アルキルケト ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルカルバミル ($C_1 - C_6$) アルキル基； $N - (C_1 - C_6)$ アルキルスルホンアミド ($C_1 - C_6$) アルキル基を表し；

- ・ x 及び y が、0 または 1 の整数であって、下記の条件に従い：

- ・ 化学式 (II) の不飽和カチオン基において：

- ・ $x = 0$ の場合、結合鎖 D は窒素原子に結合し、
- ・ $x = 1$ の場合、結合鎖 D は環を成す E、G、J または L の一に結合し、

- ・ y は 1 の値のみをとり得る：

- 1) 環を成す E、G、J 及び L が、同時に炭素原子を表し、R₇ が不飽和環の窒素原子に坦持されている場合；あるいはまた、
- 2) 環を成す E、G、J 及び L の少なくとも一が、R₇ に結合した窒素原子を表す場合；

- ・ 化学式 (III) の不飽和カチオン基において：

- ・ $x = 0$ の場合、結合鎖 D は窒素原子に結合し、
- ・ $x = 1$ の場合、結合鎖 D は環を成す E、G、J、L または M の一に結合し、

- ・ 環を成す E、G、J、L 及び M の少なくとも一が二価の原子を表す場合及び R₇ が不飽和環の窒素原子に坦持されている場合にのみ、y は 1 の値をとり得る：

- ・ 化学式 (IV) のカチオン基において：

- ・ $x = 0$ の場合、結合鎖は R₈ から R₁₀ の基を坦持する窒素原

子に結合し、

・ $x = 1$ の場合、 R_8 から R_{10} の二つの基が、その結合する窒素原子と共に上記の飽和 5 員または 6 員環を形成し、結合鎖 B が前記飽和環の炭素原子に担持されてなる]を表し；

・ X が、単価または二価のアニオンを表し、好ましくはハロゲン原子、例えば塩素、臭素、フッ素またはヨウ素、水酸化物塩、硫酸水素塩または $C_1 - C_6$ アルキルスルファート、例えばメチルスルファートまたはエチルスルファートより選択され；

・ 化学式 (II) または (III) の不飽和カチオン基 Z の数が、少なくとも 1 に等しく；

・ A が、 $-N R_4 R_5$ を表し、 R_4 または R_5 が結合鎖 B がケトン基を含むアルキル鎖を表す Z 基を表し、前記ケトン基は $-N R_4 R_5$ 基の窒素原子に直接結合し

ておらず；

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(1-ピリジニウム)エチルアニリンクロライド、及びこれらの酸との付加塩を除外する。

上記の通り、本発明による酸化染色組成物によって得られる着色は、強く、広範な色を網羅する。これらはさらにまた、様々な外部要因（光、悪天候、洗浄、パーマネント・ウェーブ、発汗、摩擦）の作用に対抗するこの上ない特性を有する。これらの特性は、光、洗浄、パーマネント・ウェーブ及び発汗の作用に対する、得られる色の耐性に関して特に著しい。

上記化学式 (I) において、アルキル基及びアルコキシ基は直鎖状でも分枝状でも良い。

上記化学式 (II) の不飽和基 Z の環の中では、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール及びトリアゾール環を挙げることができる。

上記化学式 (III) の不飽和基 Z の環の中では、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジン及びトリアジン環を挙げることができる。

上記化学式 (I) の化合物の中では、特に、

- ・ 1-[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=プロミド；
- ・ 1-[3-(2,5-ジアミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 3-[3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 3-[3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 3-[3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 3-[3-(4-アミノ-2-フルオロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノハイドарат；
- ・ 3-[3-(4-アミノ-2-シアノフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イ

ミダゾール-1-イウム=クロライド；

- ・ 1-[2-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 1-(5-アミノ-2-ヒドロキシベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 1-(5-アミノ-2-ヒドロキシベンジル)-2-メチル-2H-ピラゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 1-[2-(2,5-ジアミノフェニル)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 3-[2-(2,5-ジアミノフェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；
- ・ 1-{2-[(4-アミノフェニル)エチルアミノ]エチル}-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド；

- ・ N, N-ビス[2-(3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム)エチル]-4-アミノアニリン=ジクロライド;
 - ・ 3-[2-(4-アミノフェニルアミノ)ブチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 1-{[5-アミノ-2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェニルカルバモイル]メチル}-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 4-[2-(2, 5-ジアミノフェノキシ)エチル]-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=プロミド;
 - ・ 2-(2, 5-ジアミノフェノキシメチル)-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 4-[3-(4-アミノフェニルアミノ)プロピル]-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 4-[3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 4-[(2, 5-ジアミノフェニルカルバモイル)メチル]-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;

 - ・ 4-{2[2-(2-アミノ-5-ヒドロキシフェニル)アセチルアミノ]エチル}-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
 - ・ 4-[(5-アミノ-2-ヒドロキシベンジルカルバモイル)メチル]-1, 3-ジメチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド;
- 及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

本発明による化学式(I)の化合物は、当業者には良く知られた方法:

- ・ 対応するカチオン性ニトロ化合物(カチオン性パラ-ニトロアニリンまたはカチオン性パラ-ニトロフェノール)の還元により、または
- ・ 対応するカチオン性ニトロソ化合物(例えば、第三級アニリンまたは対応するフェノールのニトロソ化によって得られるもの)の還元により、または
- ・ 対応するカチオン性アゾ化合物の還元(還元断裂)により
容易に入手可能である。

酸化可能化合物（酸化ベース）としての性質を合成化合物に与えるこの還元段階（第一級芳香族アミンの生成）は、続けて塩化を行っても行わなくともよいが、便宜上、合成の最終段階とするのが一般的である。

この還元は、化学式（I）の化合物の調製につながる反応経路においてより早く実行可能であり、良く知られた方法によれば、（例えばアセチル化、ベンゼンスルホン化等の段階により）生成する第一級アミンを“保護”し、望ましい置換または変性（第四級化を含む）を行い、“脱保護（deprotecting）”（通常は酸性媒体中）によって終了することが必要である。

同様に、フェノール官能基は、良く知られた方法によってベンジル基で（触媒還元による“脱保護”）、あるいはアセチルまたはメチル基で（酸性媒体中の“脱保護”）保護可能である。

合成が終了した際、本発明の化学式（I）の化合物は、必要に応じて当業者には良く知られた、例えば結晶化または蒸留によって回収可能である。

本発明の別の主題は、本発明の化学式（I）の化合物の、ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための酸化ベースとしての使用である。

本発明はまた、ケラチン繊維、特にヒトの髪などのケラチン繊維の酸化染色のための組成物に関し、これは酸化ベースとして染色に適当な媒体中に本発明による化学式（I）の少なくとも一の化合物を含むことを特徴とする。

本発明の化学式（I）の化合物は、染色組成物全重量に対して約0.0005から12重量%を占めることが好ましく、約0.005から6重量%を占めることが更に好ましい。

染色に適した媒体（または支持体）は、一般的に、水または、水と、水には十分溶解性でない化合物を溶解するための少なくとも一の有機溶媒からなる。有機溶媒としては、例えば、エタノール及びイソプロパノール等のC₁—C₄低級アルコール；グリセリン；グリコール及びグリコールエーテル、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル及びモノエチルエーテル、並びにベ

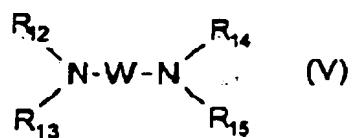
ンジルアルコールまたはフェノキシエタノール等の芳香族アルコール、類似生成物及びこれらの混合物を挙げることができる。

溶媒は、染色組成物全重量に対して約1から40重量%を占めることが好ましく、更に好ましくは、約5から30重量%を占める。

本発明の染色組成物のpHは、一般的に3から12である。これは、ケラチン繊維の染色において従来より用いられる酸性化もしくはアルカリ性化剤を使用して、望ましい値に調整することができる。

酸性化剤の中では、例として、塩酸、オルトリシン酸、硫酸等の無機もしくは有機酸、酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸等のカルボン酸、及びスルホン酸を挙げることができる。

塩基性化剤の中では、例として、アンモニア水溶液、アルカリ性カーボナート、モノ-、ジ-及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン並びにその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び下記の化学式(V)の化合物を挙げることができる。



上記式中、Wは、任意でヒドロキシル基もしくはC₁-C₆アルキル基で置換されたプロピレン残基であり；R₁₂、R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、同一でも相違してもよく、水素原子、C₁-C₆アルキル基もしくはC₁-C₆ヒドロキシアルキル基を表す。

本発明による染料組成物はまた、上記染料に加え、酸化染色において通常使用されているカプラーから選択可能な少なくとも一の付加的酸化ベースを含有可能であり、特に本発明の化学式(I)の化合物以外のパラフェニレンジアミン、ビス(フェニル)アルキレンジアミン、本発明の化学式(I)の化合物以外のパラ-アミノフェノール、オルト-アミノフェノール及び複素環ベースを挙げができる。

パラ-フェニレンジアミンの中では、例えば、パラフェニレンジアミン、パラ-

トルイレンジアミン、2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2- β -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2-n-プロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-(β -ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N, N-ビス(β -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N-(β -メトキシエチル)アニリン及び仏国特許出願2, 630, 438号に記載のパラ-フェニレンジアミン及びこれらの酸との付加塩を特に挙げることができる。

ビス(フェニル)アルキレンジアミンの中では、例えば、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノプロパノール、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン及びN, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン、及びこれらの酸との付加塩を特に挙げることができる。

パラ-アミノフェノールの中では、例えば、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒド

ロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール及び4-アミノ-2-(β -ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びこれらの酸との付加塩を特に挙げることができる。

オルト-アミノフェノールの中では、例えば、2-アミノフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノール、2-アミノ-6-メチルフェノール及び5-アセタミド-2-アミノフェノール、及びこれらの酸との付加塩を特に挙げることができる。

複素環ベースの中では、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体を特に挙げることができる。

これらの付加的な酸化ベースを使用する場合は、染料組成物全重量に対して、約 0.0005 から 1.2 重量% を占めることが好ましく、約 0.005 から 6 重量% を占めることが更に好ましい。

本発明の酸化染色組成物はまた、少なくとも一のカプラー及び／または少なくとも一の直接染料を含有可能であり、特に色合いに変化を出すまたは、輝きを添えて色合いを豊かにする。

本発明の酸化染色組成物において使用可能な付加的なカプラーは、酸化染色において通常使用されているカプラーから選択可能であり、これらの中では特に、メタ-フェニレンジアミン、メタ-アミノフェノール、メタ-ジフェノール及び複素環カプラー、例えば、インドール誘導体及びインドレン誘導体、ピリジン誘導体及びピラゾロン及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる。

これらのカプラーは、特に、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β -ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモル、 α -ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン及び1-

フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、及びこれらの酸との付加塩より選択可能である。

これらのカプラーが存在する場合は、染色組成物全重量に対して、約 0.001 から 1.0 重量% を占めることが好ましく、約 0.005 から 5 重量% を占めることが更に好ましい。

一般的に、本発明の染色組成物において使用可能な酸との付加塩（化学式(I)の化合物、付加的酸化ベース及びカプラー）は、特に、塩酸塩、臭素酸塩、硫

酸塩、クエン酸塩、ケイ皮酸塩、酒石酸塩、乳酸塩及び酢酸塩より選択される。

本発明の染色組成物はまた、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは双性イオン性界面活性剤もしくはこれらの混合物、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性もしくは双性イオン性ポリマーもしくはこれらの混合物、無機もしくは有機増粘剤、抗酸化剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、例えばシリコーンなどの調整剤、フィルム形成剤、防腐剤及びパール剤等の、従来より髪の染色のための組成物中に使用される様々な補助剤を含有可能である。

言うまでもないが、当業者であれば、本発明の染色組成物に本来備わった有利な特性が、予期される添加によって損なわれることのないように、または本質的に損なわれることのないようにこれらの補足的な化合物を選択することができるであろう。

本発明の染色組成物は、様々な形態、例えば液体、クリームもしくはゲルの形態、あるいは特に髪等のヒトのケラチン纖維の染色を行うのに適した他のあらゆる形態をとることができる。

本発明はまた、ケラチン纖維、特に髪などのヒトのケラチン纖維の染色のための方法である。

この方法によれば、少なくとも一の上記の染色組成物を纖維に適用し、酸性、中性またはアルカリ性の pH にて、使用時に初めて染色組成物に添加される酸化剤または、分離方法で同時または連続的に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤を使用して色が発色する。

本発明の染色方法の特に好ましい実施態様によれば、上記染色組成物は、染色に適した媒体中に着色を行うに十分な量で存在する少なくとも一の酸化剤を含有する酸化組成物と、使用時に混合される。得られた混合物をケラチン纖維に適用し、約 3 から 50 分間、好ましくは約 5 から 30 分間そのままおいた後、纖維を濯ぎ、シャンプーで洗浄し、再度濯いで乾燥させる。

酸化剤は、ケラチン纖維の酸化染色に従来より使用されている酸化剤より選択可能であり、これらの中では、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸

塩及びペル塩、例えばペルボラート及びペルスルファートを挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

上記の酸化剤を含有する酸化組成物の pH は、染色組成物と混合した後に、ケラチン繊維に適用使用とする生じた組成物の pH が、約 3 から 12 、さらに好ましくは 5 から 11 となるような値である。これは通常ケラチン繊維の染色に使用される酸性化剤または塩基性化剤を上記のように使用して望ましい値に調節される。

上記酸化組成物はまた、髪の染色のための組成物に従来より使用される上記のような様々な補助剤を含有可能である。

ケラチン繊維に最終的に適用される組成物は、多様な形態、例えば、液体、クリームもしくはゲルの形態、あるいは特に髪等のヒトのケラチン繊維の染色に適した他の形態等の、様々な形態をとることができる。

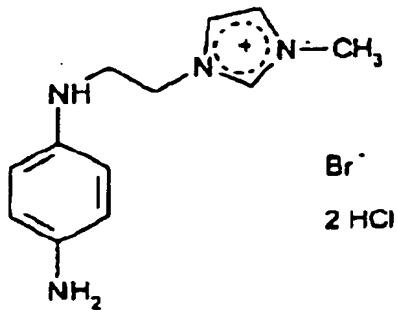
本発明の別の主題は、第一の区画に上述の染色組成物を収容し、第二の区画に上述の酸化組成物を収容する、多区画装置もしくは多区画“キット”もしくは他のあらゆる多区画実装装置である。

これらの装置には、髪への分配に望ましい混合状態を与える手段を装備可能であり、本出願人名義の仏国特許 2,586,913 号に記載の装置等が可能である。

以下の実施例は、本発明を限定することなく詳説することを目的とする。

調製実施例

(調製実施例 1 : 1-[2-(4-アミノフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ジヒドロクロライド=モノブロミドの合成)



a) 3 -メチル -1 -[2 - (4 -ニトロフェニルアミノ) エチル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム = ブロミドの調製

(2 -ブロモエチル) (4 -ニトロフェニル) アミン 49.0 g (0.2 mol) 及び 1 -メチル -1 H -イミダゾールの 19.8 g (0.24 mol) のトルエン 200 ml 中の懸濁液を調製した。混合物をトルエンの還流点にて攪拌しつつ 4 時間加熱し、熱時濾過し、酢酸エチルで二度、次いで無水エタノールでペースト状にした (reimpasted) 。

真空中 40 °C にて乾燥させた後、融点 214 °C (Kofler) の 3 -メチル -1 -[2 - (4 -ニトロフェニルアミノ) エチル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム = ブロミドの暗黄色結晶 (62.3 g) が得られ、C₁₂H₁₅N₄O₂Br と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Br
理論値	44.05	4.62	17.12	9.78	24.42
実測値	44.14	4.57	17.03	9.78	24.37

b) 3 -メチル -1 -[2 - (4 -ニトロフェニルアミノ) エチル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム = ブロミドの還元

96 °C エタノール 50 ml 、水 5 ml 、亜鉛の微小粉末 25 g 及び塩化アンモニウム 0.5 g の混合物を、アルコールの還流点に加熱した。前段階で調製された 3 -メチル -1 -[2 - (4 -ニトロフェニルアミノ) エチル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム = ブロミド 16.4 g (0.05 mol) を、加熱せずに還流を維持するよう少量

ずつ添加した。反応は発熱性であった。

添加の最後に、さらに 10 分間還流を続けた。

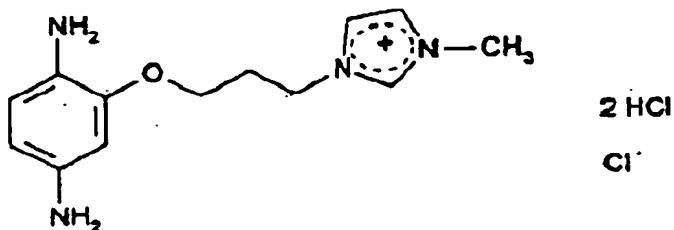
混合物を熱時濾過する一方で、約 5 N の無水塩化水素エタノール (氷温) 22 ml を注いだ。

結晶化した沈殿物を濾過し、無水エタノールで洗浄し、水酸化カリウムを用いて真空中 40 °C にて乾燥させた。

水とエタノールとの混合物から、還流点にて再結晶し、融点 195 - 200 °C

(Kofler) の白色結晶が得られ、その構造は¹H NMRに合致していた。

(調製実施例2：1-[3-(2,5-ジアミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム：ジヒドロクロライド=モノクロライドの合成)



a) N-[2-(3-クロロプロポキシ)-4-ニトロフェニル]アセタミドの調製

ジメチルホルムアミド500ml中、N-(2-ヒドロキシ-4-ニトロフェニル)アセタミド98.1g(0.5mol)及び炭酸カリウム69.2g(0.5mol)の混合物を攪拌しつつ50°Cに加熱し、1,3-ジクロロプロパン113.0g(1mol)を添加し、加熱を50°Cにて1時間継続させた。

反応混合物を氷温水4リットルに注ぎ、結晶化沈殿物を濾過し、水で、次いでイソプロピルアルコールでペースト状にし、五酸化リンを用いて真空中40°Cにて乾燥させた。

還流酢酸イソプロピルからの再結晶の後、融点121°Cの淡褐色の結晶113.5gが得られた。元素分析の結果はC₁₁H₁₃N₂O₄C1と算出した値に合致していた。

b) 1-[3-(2-アセチルアミノ-5-ニトロフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの調製

実施例1、a)に記載の操作を利用した。

トルエン120ml中、前段階で得られたN-[2-(3-クロロプロポキシ)-4-ニトロフェニル]アセタミド27.2g(0.1mol)及び1-メチル-1H-イミダゾール9.9g(0.12mol)から出発し、融点227°C(Kefler)の1-[3-(2-アセチルアミノ-5-ニトロフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド暗黄色結晶(21.5g)が得られ、C₁₆H₁₈

, N, O, C l と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C l
理論値	50.78	5.40	15.79	18.04	9.99
実測値	50.69	5.36	15.74	18.23	9.79

c) 1-[3-(2-アセチルアミノ-5-ニトロフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの脱アセチル化

実施例 1、段階 b) に記載の操作により、還元を実行した。

1-[3-(2-アセチルアミノ-5-ニトロフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド 21.3 g (0.06 mol) から出発し、濾過の後、減圧下で蒸発させ乾燥させ、1-[3-(2-アセチルアミノ-5-アミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの褐色オイル 19.0 g が得られた。

d) 1-[3-(2-アセチルアミノ-5-アミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの脱アセチル化

前段階で得られた 1-[3-(2-アセチルアミノ-5-アミノフェノキシ)プロピル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド (19.0 g) を、約 5 N の無水塩化水素エタノール 90 ml に室温にて搅拌しつつ溶解させた。

半時間の後、白色結晶が出現した。

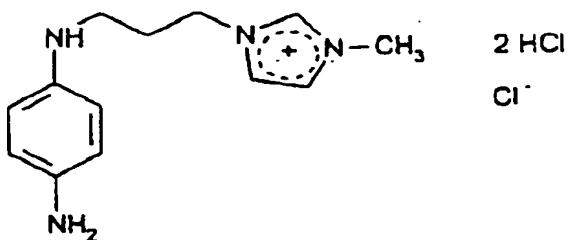
懸濁液をアルコールの還流点に 1 時間加熱した。

粗製の生成物を冷却し、濾過し、無水エタノールを洗浄し、水酸化カリウムを用いて真空中 50 °C にて乾燥させた。

融点 216 - 220 °C のオフホワイトの結晶 14.9 g (Kofler) が得られ、C₁₃H₂₁N₄OCl₃ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C l
理論値	43.90	5.95	15.75	4.50	29.90
実測値	43.83	6.01	15.62	5.09	29.90

(実施例 3 : 3-[3-(4-アミノ-フェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ジヒドロクロライド=モノクロライドの合成)



a) (3-イミダゾール-1-イルプロピル)- (4-ニトロフェニル) アミンの調製 1-フルオロ-4-ニトロベンゼン 28. 2 g (0. 2 mol) 、3-イミダゾール-1-イルプロピルアミン 31. 3 g (0. 25 mol) 及びトリエチルアミン 34. 8 ml の混合物を、1, 2-ジメトキシエタン 30 ml 中で 1 時間攪拌しつつ加熱した。混合物を氷温水に注ぎ、結晶化沈殿物を濾過し、水で、次いでイソプロピルアルコールでペースト状にし、五酸化リンを用いて真空中 40 °C にて乾燥させた。還流 0.6 °C エタノールからの再結晶により精製し、融点 124 °C の黄色結晶が得られ、 $C_{12}H_{14}N_4O_2$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O
理論値	58.53	5.73	22.75	12.99
実測値	58.17	5.75	22.67	13.45

b) (3-イミダゾール-1-イルプロピル)- (4-ニトロフェニル) アミンの第四級化

前段階で得られた (3-イミダゾール-1-イルプロピル)- (4-ニトロフェニル) アミン 30. 4 g (0. 123 mol) 及びジメチルスルファート 12. 9 ml を酢酸エチル 600 ml 中に懸濁させ、室温にて 2 時間攪拌し続けた。

結晶化沈殿物を濾過紙、酢酸エチルで数回洗浄し、無水エタノール最小量でペースト状にし、真空中、50 °C にて乾燥させた。

融点 74 °C (Kofler) の黄色結晶 37. 6 g が得られ、 $C_{14}H_{20}N_4O_6S$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	S
理論値	45.15	5.41	15.04	25.78	8.61
実測値	44.85	5.50	14.91	25.97	8.49

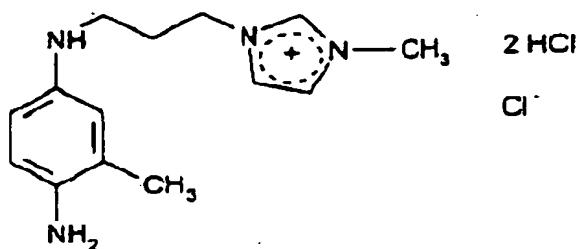
c) 1-メチル-3-[3-(4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの還元

実施例 1、段階 b) に記載の操作に従って、還元を実行した。

前段階で得られた 1-メチル-3-[3-(4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファート 33.5 g (0.09 mol) から出発し、約 5 N の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 184-190°C (Kofler) の白色結晶 18.7 g が得られ、C₁₃H₂₁N₄C₁₃ · 1/3H₂O と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	45.17	6.32	16.21	1.54	30.77
実測値	44.98	6.22	16.05	1.57	30.78

(調製実施例 4 : 3-[3-(4-アミノ-3-メチルフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノクロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) (3-イミダゾール-1-イルプロピル)-(3-メチル-4-ニトロフェニル)アミンの調製

1, 2-ジメトキシエタン 30 ml 中の 4-フルオロ-2-メチル-1-ニトロベンゼン 31.2 g (0.2 mol)、3-イミダゾール-1-イルプロピルアミン 37.5 g (0.3 mol) 及びトリエチルアミン 34.8 ml (0.25 mol) の混合物を、沸騰した水浴中で攪拌しつつ 3 時間加熱した。

混合物を氷温水 0.5 l に注ぎ、生じた結晶化沈殿物を濾過し、水で、次いでイソプロピルアルコールでペースト状にし、五酸化リンを用いて真空中 40°C にて乾燥させた。

還流 96° エタノールからの再結晶により精製し、融点 133°C (Kofler) の
橙黄色オイル 17.0 g が得られ、 $C_{13}H_{16}N_4O_2$ と算出した元素分析の結果は
下記の通りであった。

%	C	H	N	O
理論値	59.99	6.20	21.52	12.29
実測値	59.55	6.22	21.43	12.88

b) 1-メチル-3-[3-(3-メチル-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの調製

前段階で得られた (3-イミダゾール-1-イルプロピル)- (3-メチル-4-ニトロフェニル)アミン 16.5 g (0.063 mol) を酢酸エチル 165 ml 中に溶解させ、室温にて攪拌しつつ 1 時間に渡ってジエチルスルファート 6.7 ml (0.07 mol) を添加することによって第四級化を実行した。

1-メチル-3-[3-(3-メチル-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの黄色オイル 20.8 g が得られた。

c) 1-メチル-3-[3-(3-メチル-4-ニトロフェニルルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの還元

実施例 1、段階 b) に記載の操作に従って、還元を実行した。

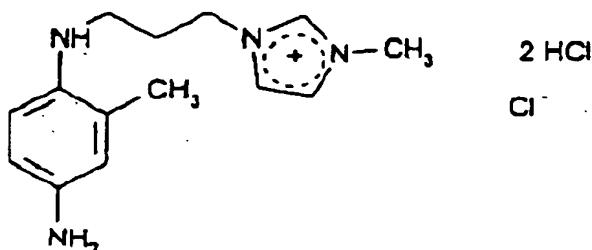
前段階で得られた 1-メチル-3-[3-(3-メチル-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファート 20.0 g (0.051 mol) から出発し、約 5 N の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 210-220°C (Kofler) の白色結晶 12.5 g が得られ、 $C_{14}H_{23}N_4C_{13} \cdot 1/2H_2O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C1
理論値	46.36	6.67	15.45	2.21	29.32
実測値	46.21	6.40	15.33	2.37	29.69

(調製実施例 5 : 3-[3-(4-アミノ-2-メチルフェニルアミノ)プロピル]-

1 -メチル -3 H -イミダゾール -1 -イウム =モノクロライド =ジヒドロクロライド
の合

成)



a) (3-イミダゾール-1-イルプロピル) - (2-メチル-4-ニトロフェニル) アミンの調製

実施例 4、段階 a) の操作を利用した。

1-フルオロ-2-メチル-4-ニトロベンゼン 31. 2 g (0. 2 mol) 、3-イミダゾール-1-イルプロピルアミン 37. 5 g (0. 3 mol) から出発し、還流 96° エタノールからの再結晶により精製の後、融点 163°C (Kofler) の橙黄色結晶 23. 0 g が得られ、 $C_{13}H_{16}N_4O_2 \cdot 1/4H_2O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O
理論値	58. 97	6. 28	21. 16	13. 59.
実測値	59. 10	6. 22	21. 09	12. 85

b) 1-メチル-3-[3-(2-メチル-4-ニトロフェニルアミノ) プロピル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム =メチルスルファートの調製

実施例 4 の段階 b) の操作を利用した。

前段階で得られた (3-イミダゾール-1-イルプロピル) - (2-メチル-4-ニトロフェニル) アミン 22. 5 g (0. 086 mol) 及びメチルスルファート 9. 0 ml (0. 095 mol) から出発し、融点 70°C (Kofler) の 1-メチル-3-[3-(2-メチル-4-ニトロフェニルアミノ) プロピル] -3 H -イミダゾール -1 -イウム =メチルスルファートの黄色結晶 19. 5 g が得られ、 $C_{14}H_{19}N_4O_2$ と算出し

た元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	S
理論値	46.62	5.74	14.50	24.84	8.30
実測値	46.66	5.80	14.50	24.90	8.27

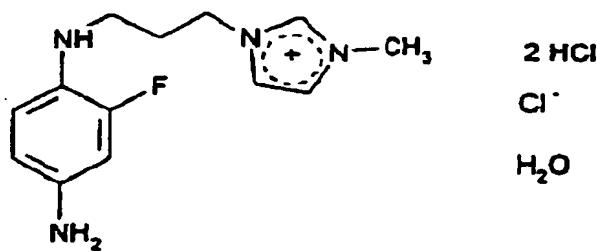
c) 1-メチル-3-[3-(2-メチル-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの還元

実施例 1、段階 b) に記載の操作に従って、還元を実行した。

前段階で得られた 1-メチル-3-[3-(2-メチル-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファート 19.0 g (0.05 mol) から出発し、約 5 N の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 255-260 °C (Kofler) の白色結晶 14.6 g が得られ、 $C_{14}H_{23}N_4Cl$ ・ $1/2H_2O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	46.36	6.67	15.45	2.21	29.32
実測値	45.84	6.63	15.35	2.09	29.67

(調製実施例 6 : 3-[3-(4-アミノ-2-フルオロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノクロライド=ジヒドロクロライド=モノハイドラーートの合成)



a) (2-フルオロ-4-ニトロフェニル)-(3-イミダゾール-1-イルプロピル)アミンの調製

実施例 4、段階 a) の操作を利用した。

1, 2-ジフルオロ-4-ニトロベンゼン 31.8 g (0.2 mol) 及び 3-イミダゾール-1-イルプロピアミン 37.5 g (0.3 mol) から出発し、還流 96

。エタノールからの再結晶により精製の後、融点 144°C (Kofler) の橙黄色結晶 36.0 g が得られ、C₁₂H₁₃N₄O₂F と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	F
理論値	54.54	4.96	21.20	12.11	7.19
実測値	54.25	4.99	21.14	-	6.97

b) 3-[3-(2-フルオロ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの調製

実施例 4 の段階 b) の操作を利用した。

前段階で得られた(2-フルオロ-4-ニトロフェニル)- (3-イミダゾール-1-イルプロピル)アミン 36.0 g (0.136 mol) 及びメチルスルファート 14.3 ml (0.15 mol) から出発し、110°Cにて分解 (Kofler) する 3-[3-(2-フルオロ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの黄色結晶 46.0 g が得られ、C₁₄H₁₉N₄O₆S

S F と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	S	F
理論値	43.07	4.91	14.35	24.59	4.87	8.21
実測値	43.00	5.00	14.37	-	4.87	8.12

c) 3-[3-(2-フルオロ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの還元

実施例 1、段階 b) に記載の操作に従って、還元を実行した。

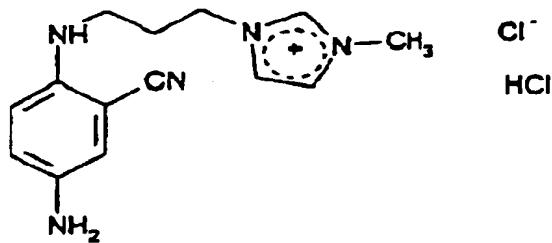
3-[3-(2-フルオロ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファート 41.0 g (0.105 mol) から出発し、約 5 N の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 165-170°C (Kofler) の白色結晶 14.6 g が得られ、C₁₃H₂₀N₄C₁F·H₂O と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl	F

理論値 41.56 5.90 14.91 4.26 28.31 5.06

実測値 41.59 5.41 14.88 - 29.13 5.32

(調製実施例 7 : 3-[3-(4-アミノ-2-シアノフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノクロライド=ヒドロクロライドの合成)



a) 2-(3-イミダゾール-1-イルプロピルアミノ)-5-ニトロベンゼンニトリルの調製

実施例 4、段階 a) に記載の操作を利用したが、1, 2-ジメトキシエタンに換えて N-メチルピロリドンを使用した。

2-クロロ-5-ニトロベンゼンニトリル 3.6.5 g (0.2 mol) 及び 3-イミダゾール-1-イルプロピルアミン 3.1.3 g (0.25 mol) から出発し、還流 96° エタノールからの再結晶により精製の後、融点 177°C (Kofler) の黄色結晶 2.8.2 g が得られ、C₁₃H₁₃N₅O₂ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O
理論値	57.56	4.83	25.82	11.80
実測値	57.69	4.86	25.65	11.94

b) 3-[3-(2-シアノ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの調製

実施例 4 の段階 b) の操作を利用した。

前段階で得られた 2-(3-イミダゾール-1-イルプロピルアミノ)-5-ニトロベンゼンニトリル 2.7.7 g (0.102 mol) 及びメチルスルファート 1.0.8 mol (0.114 mol) から出発し、融点 110-115°C (Kofler) の 3-[3-

(2-シアノ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの黄色結晶 30.0 g が得られ、 $C_{15}H_{19}N_5O_6S$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

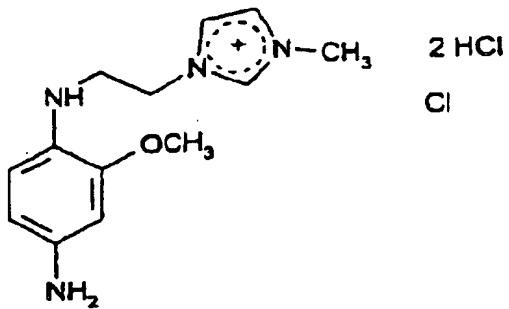
%	C	H	N	O	S
理論値	45.34	4.82	17.62	24.16	8.07
実測値	45.31	4.82	17.73	24.21	8.15

c) 3-[3-(2-シアノ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファートの還元

実施例 1、段階 b) に記載の操作に従って、還元を実行した。

3-[3-(2-シアノ-4-ニトロフェニルアミノ)プロピル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=メチルスルファート 25.0 g (0.063 mol) から出発し、約 5 N の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 220 °C (Kofler) の白色結晶 16.2 g が得られ、¹H NMR 分析は所望の生成物 (非塩化 NH) と合致していた。

(調製実施例 8 : 1-[2-(4-アミノ-2-メトキシフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノクロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) 1-[2-(2-メトキシ-4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ブロミドの調製

(2-ブロモエチル)- (2-メトキシ-4-ニトロフェニル)アミン 46.8 g (0.17 mol) 及び 1-メチル-1H-イミダゾール 20.5 g (0.25 mmol) をトルエン 170 ml 中で 7 時間還流した。

結晶化沈殿を濾過し、無水エタノールでペースト状にし、真空中 50 °C で乾燥させた。

融点 184 °C (Kofler) の黄色結晶 50.2 g が得られ、C₁₃H₁₁N₄O₃Br と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Br
理論値	43.71	4.80	15.68	13.44	22.37
実測値	43.59	4.85	15.66	14.25	22.03

b) 1-[2-(2-メトキシ-4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ブロミドの還元

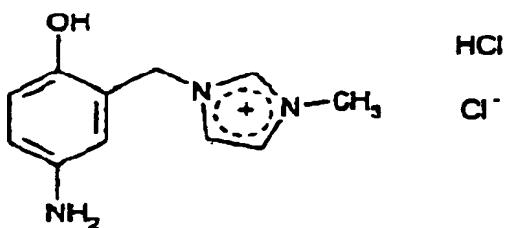
実施例 1 の段階 b) に記載の操作に従い還元を実行した。

1-[2-(2-メトキシ-4-ニトロフェニルアミノ)エチル]-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ブロミド 39.5 ml (0.11 mol) から出発し、約 5 N

の無水塩化水素エタノール中で加熱し、陰イオン交換を完了させ、融点 210-218 °C (Kofler) の淡灰色結晶 12.5 g が得られ、C₁₃H₂₁N₄O₂C₁₃ + 1/2H₂O と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	42.81	6.08	15.36	6.58	29.16
実測値	42.42	5.99	14.88	6.14	29.55

(調製実施例 9 : 1-(5-アミノ-2-ヒドロキシベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=モノクロライド=ヒドロクロライドの合成)



a) 1-(2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの調製

実施例 8、段階 a) に記載の操作を利用した。

2-クロロメチル-4-ニトロフェノール 5.6. 3 g (0. 3 mol) 及び 1-メチル-1H-イミダゾール 2.9. 6 g (0. 36 mol) から出発し、250-260 °Cで分解 (Kefler) する黄色結晶 6.5. 1 g が得られ、C₁₁H₁₂N₃O₃C₁と算出した元素分析の結果は下記の通りであつた。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	48.99	4.49	15.58	17.80	13.15
実測値	48.74	4.58	15.72	17.62	13.27

b) 1-(2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの還元

前段階で得られた 1-(2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド 2.7. 5 g (0. 102 mol)、5%パラジウムを担持した活性炭 (水 50% 含有) 1.0 g、イソプロパノール 250 ml 及び水 400 ml をハイドログネーターに入れた。

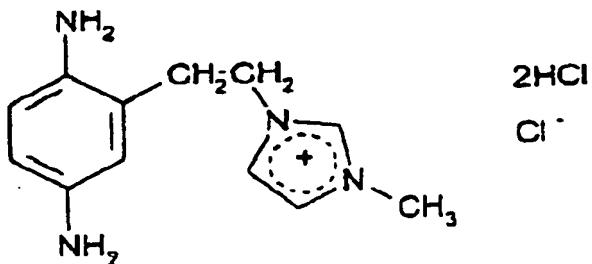
水素圧約 4 バールにて、温度は徐々に 35 °Cまで上昇させつつ還元を 1 時間行った。窒素雰囲気下で触媒を濾過して除き、塩酸水溶液を注いだ。

濾液を減圧下で蒸発させて乾燥させ、粗製の生成物を無水エタノール中に取り出し、濾過した。

真空中 40 °Cにて、水酸化カリウムを用いて乾燥させた後、融点 170-175 °C (Kofler) の白色結晶 2.3. 5 g が得られ、元素分析の結果は C₁₁H₁₅N₃O₂C₁のものと合致していた。

構造は¹H NMR と合致していた。

(実施例 10 : 3-[2-(2, 5-ジアミノフェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) $\text{N}-[\text{4-アセチルアミノ-2-(2-クロロエチル)-フェニル]$ アセタミドの
調製

2 - (2 , 5 -ジアミノフェニル) エタノール = ジヒドロクロライド 1 3 5 . 0
g (0 . 6 mol) を室温にて水 7 0 0 ml に溶解させ、水 1 6 6 ml 中 亜硫酸ナトリ
ウム 8 3 . 2 g (0 . 6 6 mol) の溶液を添加した。

無水酢酸 1 4 0 . 8 ml (1 . 5 mol) を迅速に注入し (発熱反応) 、懸濁液を
2 時間攪拌した。

粗製の生成物を濾過し、水で洗浄し、五酸化リンを使用して真空中 4 5 °C にて
乾燥させた。

融点 2 0 2 °C の $\text{N}-[\text{4-アセチルアミノ-2-(2-ヒドロキシエチル)-フェニル}]$

アセタミドの白色結晶 1 1 5 . 1 g が得られた。

この化合物 6 4 . 1 g (0 . 2 7 2 mol) をジメチルホルムアミド 5 0 0 ml 及
びトリエチルアミン 5 3 . 0 ml (0 . 3 8 mol) に室温にて溶解させた。

塩化メシリル 2 5 . 3 ml (0 . 3 2 6 mol) を約 0 °C に冷却して攪拌しつつ滴々
と添加する一方、温度を 0 から 5 °C に維持した。

生じた塩酸トリエチルアミンを濾過し、塩化リチウム 9 0 . 0 g (2 . 1 2 mol)
を濾液に添加した。この混合物を 1 1 0 - 1 1 5 °C にて攪拌しつつ 1 5 分間加
熱した。

混合物を氷温水 1 kg に注ぎ、結晶化沈殿物を濾過し、水で洗浄し、還流イソブ
ロパノールから再結晶した。

融点 2 1 4 - 2 1 6 °C の $\text{N}-[\text{4-アセチルアミノ-2-(2-クロロエチル)-フェニル}]$ アセタミドの白色結晶 5 3 . 4 g が得られ、 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_1$ と算出

した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	56.59	5.94	11.00	12.56	13.92
実測値	56.31	6.05	11.10	12.95	13.92

b) 第四級化及び脱アセチル化

前段階で得られた N-[4-アセチルアミノ-2-(2-クロロエチル)-フェニル]アセタミド 25.5 g (0.1 mol) 及び 1-メチル-1H-イミダゾール 17.5 ml (0.22 mol) をトルエン 150 ml 及びイソブタノール 210 ml 中で 18 時間還流した。

混合物を、減圧下で蒸発乾燥させた。

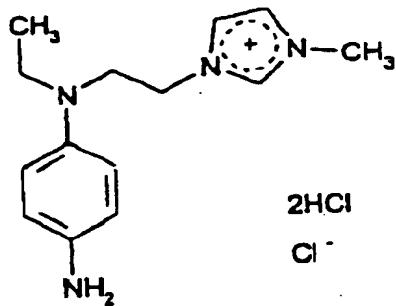
得られた 3-[2-(2-, 5-ビス(アセチルアミノ)フェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=ゴムを、36% 塩酸水溶液 100 ml 中で 6 時間還流した。

混合物を減圧下で蒸発させ、結晶化沈殿をイソプロパノール中に取り出し、濾過した。

五酸化リンを使用し、真空中 40°C にて乾燥させた後、260°C より高温で分解 (Kofler) する 3-[2-(2, 5-ジアミノフェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドのクリーム色の結晶 24.7 g が得られ、C₁₂H₁₉N₄C₁₃ · 1/2H₂O と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	43.07	6.02	16.74	2.39	31.78
実測値	43.29	6.25	16.62	2.21	32.06

(実施例 11 : 1-[2-(4-アミノフェニル)エチルアミノ]エチル}-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) $\text{N}-\{4-\text{[}(\text{2-クロロエチル})\text{エチルアミノ}\text{]} \text{フェニル}\}$ アセタミドの調製

$\text{N}-\{4-\text{[エチル-}(\text{2-ヒドロキシエチル})\text{アミノ}\text{]} \text{フェニル}\}$ アセタミド 6.6

7 g (0. 3 mol) を室温にてジメチルホルムアミド 500 ml 及びトリエチルアミン 5.8. 5 ml (0. 42 mol) に溶解させた。

塩化メシリル 2.8. 0 ml (0. 36 mol) を約 0 °C に冷却して攪拌しつつ滴々と添

加する一方、温度を 0 から 5 °C に維持した。

生じた塩酸トリエチルアミンを濾過し、塩化リチウム 3.8. 2 g (0. 9 mol) を濾液に添加した。この混合物を 100 - 108 °C にて攪拌しつつ 15 分間加熱した。

混合物を氷温水 1 kg に注ぎ、結晶化沈殿物を濾過し、水で洗浄し、還流イソブロパノールから再結晶した。

融点 102 °C の $\text{N}-\{4-\text{[}(\text{2-クロロエチル})\text{エチルアミノ}\text{]} \text{フェニル}\}$ アセタミドの白色結晶 6.2. 7 g が得られ、 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OCl}$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	59.87	7.12	11.64	6.65	14.73
実測値	59.42	7.10	11.33	7.54	14.42

b) $\text{N}-\{4-\text{[}(\text{2-クロロエチル})\text{エチルアミノ}\text{]} \text{フェニル}\}$ アセタミドの第四級化

前段階で得られた $\text{N}-\{4-\text{[}(\text{2-クロロエチル})\text{エチルアミノ}\text{]} \text{フェニル}\}$ アセタミド 2.4. 1 g (0. 1 mol) 及び 1-メチル-1H-イミダゾール 1.7. 5 ml

(0.22 mol) をイソブタノール 70 ml 中で 4 時間還流した。

混合物を約 0 °C に冷却し、トルエン 140 ml を添加した。

結晶化沈殿物を濾過し、トルエンで、次いで石油エーテルで洗浄し、五酸化リンを使用して、真空中 45 °C にて乾燥させた。

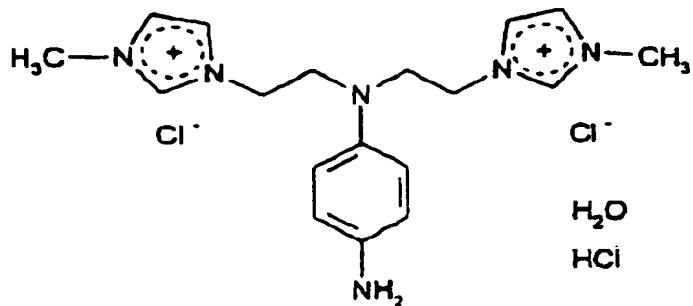
融点 206 °C (Kofler) の 3-{2-[(4-アセチルアミノフェニル) エチルアミノ] エチル} -1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドのクリーム色の結晶 31.5 g が得られ、 $C_{16}H_{23}N_4OCl \cdot 1/4H_2O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	58.71	7.24	17.12	6.11	10.83
実測値	58.77	7.18	17.25	6.05	10.68

c) 3-{2-[(4-アセチルアミノフェニル) エチルアミノ] エチル} -1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの脱アセチル化

前段階で得られた 3-{2-[(4-アセチルアミノフェニル) エチルアミノ] エチル} -1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド 29 g (0.09 mol) を 36% 塩酸 30 ml 中で 1 時間還流した。混合物を減圧下で蒸発乾燥させ、結晶化沈殿物を無水エタノール中に取り出し、エチルエーテルで希釈して沈殿させ、濾過して乾燥させた。212-214 °C にて分解 (Kofler) する 1-{2-[(4-アミノフェニル) エチルアミノ] エチル} -3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの白色結晶 1.4 g が得られ、¹H NMR は所望の生成物のものと合致していた。

(調製実施例 12 : N, N-ビス [2-(3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム) エチル] -4-アミノアニリン=ジクロライド=モノヒドロクロライド=モノハイドラートの合成)



a) N, N-ビス [2 - (3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム) エチル] - 4 - アミノアニリン = ジクロライド = ジハイドラーートの調製

トルエン 60 ml 中、ビス (2 - クロロエチル) (4 - ニトロフェニル) アミン 3

1. 5 g (0. 12 mol) 及び 1 - メチル - 1 H - イミダゾール 59. 1 g (0. 72 mol) の混合物を 6 時間還流した。

生じた結晶化沈殿物を熱時濾過し、トルエンで洗浄し、水とエタノールの還流混合物から再結晶した。

260°Cで分解 (Kefler) する N, N-ビス [2 - (3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム) エチル] - 4 - ニトロアニリン = ジクロライド = ジハイドラーートの黄色結晶 45. 0 g が得られ、C₁₈H₂₄N₆O₂C₁₂ + 2H₂Oと算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	46.66	6.09	18.14	13.81	15.30
実測値	46.72	6.20	18.12	13.85	15.25

b) N, N-ビス [2 - (3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム) エチル] - 4 - ニトロアニリン = ジクロライド = ジハイドラーートの還元

前段階で得られた N, N-ビス [2 - (3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム) エチル] - 4 - ニトロアニリン = ジクロライド = ジハイドラーート 45. 0 g (0. 105 mol) 、 5 % パラジウムを担持した活性炭 (水 50% 含有) 16 g 、エタノール 300 ml 及び水 300 ml をハイドログネーターに入れた。

水素圧約 8 バールにて、温度は徐々に 80°Cまで上昇させつつ還元を 1 時間行った。窒素雰囲気下で触媒を濾過して除いた後、混合物を 36% 塩酸水溶液に注

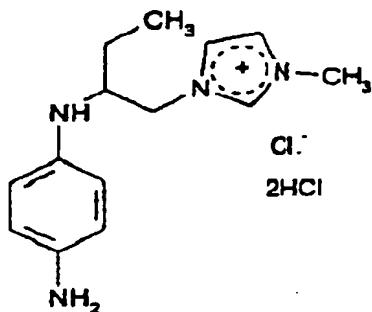
いだ。

混合物を減圧下で蒸発させて乾燥させ、粗製の生成物を無水エタノール中に取り出し、濾過した。

還流 96° エタノールから再結晶した後、260°Cより高温で分解 (Kofler) する N, N-ビス [2-(3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム) エチル] -4-アミノアニリン=ジクロライド=モノハイドロクロライドの白色結晶 28.2 g が得られ、C₁₈H₂₇N₃Cl₃・H₂Oと算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	Cl
理論値	47.85	6.47	18.60	3.54	2.54
実測値	46.93	6.55	18.03		23.72

(調製実施例 13 : 3-[2-(4-アミノフェニルアミノ) ブチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) 2-(4-ニトロフェニルアミノ)ブタン-1-オールの調製

水 630 ml 中、1-フルオロ-4-ニトロベンゼン 223.0 g (1.58 mol)、2-アミノ-1-ブタノール 168.5 g (1.89 mol) 及び炭酸カリウム 146.8 g (1.06 mol) の混合物を 2 時間還流した。

混合物を室温に冷却し、水相を除去し、酢酸エチル中に橙色のオイルを取り出した。

酢酸エチル相を水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、減圧下で蒸発乾燥させ、還流 96° エタノールから再結晶し、融点 90°C (Kofler) の 2-(4-ニトロフェニルアミノ)ブタン-1-オールの橙色結晶 84.4 g が得ら

れ、 $C_{10}H_{14}N_2O_3$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O
理論値	57.13	6.71	13.32	22.83
実測値	57.17	6.73	13.36	22.75

b) (1-クロロメチルプロピル) - (4-ニトロフェニル) アミンの調製

実施例 11、段階 a) に記載の操作を利用した。

前段階で得られた 2-(4-ニトロフェニルアミノ) ブタン-1-オール 6.3. 1 g (0.3 mol) から出発し、還流 90°エタノールから再結晶した後、融点 50-51°C の (1-クロロメチルプロピル) - (4-ニトロフェニル) アミンの黄色結晶 4.7. 8 g が得られ、 $C_{10}H_{13}N_2O_2C_1O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C1
理論値	52.52	5.73	12.25	13.99	15.50
実測値	52.46	5.89	12.14	13.91	15.55

c) 1-メチル-3-[2-(4-ニトロフェニルアミノ) ブチル] -3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの調製

トルエン 7.0 ml 中、前段階で得られた (1-クロロメチルプロピル) - (4-ニトロフェニル) アミン 22.9 g と 1-メチル-1H-イミダゾール 17.5 ml (0.22 mol) の混合物を 9 時間還流した。

結晶化沈殿物を濾過し、トルエンで、次いで石油エーテルで洗浄し、還流イソプロパノールから再結晶した。

融点 191°C の 1-メチル-3-[2-(4-ニトロフェニルアミノ) ブチル] -3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド 16.0 g が得られ、 $C_{14}H_{19}N_4O_2C_1 \cdot 1/2H_2O$ と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C1
理論値	52.58	6.30	17.52	12.51	11.09
実測値	52.03	6.23	17.01	12.76	10.94

d) 1-メチル-3-[2-(4-ニトロフェニルアミノ) ブチル] -3H-イミダゾー

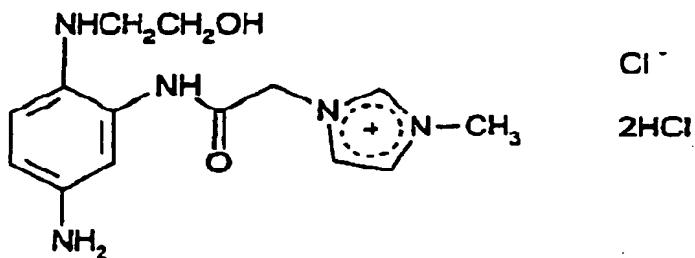
ル-1-イウム=クロライドの還元

実施例 12、段階 b) に記載の操作により、還元を実行した。

96° エタノールと 36% 塩酸の還流混合物から再結晶した後、融点 214-216°C の 1-メチル-3-[2-(4-ニトロフェニルアミノ)ブチル]-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの白色結晶 18.6 g が得られ、C₁₄H₂₃N₄C₁と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	Cl
理論値	47.54	6.55	15.84	30.07
実測値	47.02	6.69	15.71	29.50

(調製実施例 14 : 1-{[5-アミノ-2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)フェニルカルバモイル]メチル}-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライドの合成)



a) 2-クロロ-N-[2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニル]アセタミドの調製

ジメチルホルムアミド 400 ml 中、2-(2-アミノ-4-ニトロフェニルアミノ)エタノール 82.5 g (0.418 mol) 及び炭酸カリウム 34.6 g (0.25 mol) の混合物を 5°C に冷却した。

クロロアセチルクロライド 34.7 ml を滴々と添加する一方、温度を 5 から 12°C に維持した。

混合物を更に 1 時間攪拌した。

得られた混合物を氷温水 2 リットルと 36% 塩酸 100 ml との混合物に注いだ。

結晶化沈殿物を濾過し、水で洗浄し、乾燥させ、還流アセトアニリドから再結晶した。

融点 206°C の 2-クロロ-N-[2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニル] アセタミドの黄色結晶 7.4. 2 g が得られ、C₁₀H₁₂N₂O₄C1 と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C1
理論値	43.89	4.42	15.35	23.38	12.95
実測値	43.83	4.63	15.23	22.87	13.00

b) 1-([2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニルカルバモイル] メチル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの調製
トルエン 150 ml 中、前段階で得られた 2-クロロ-N-[2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニル] アセタミド 4.2. 0 g (0. 15 mol) と 1-メチル-1H-イミダゾール 24. 6 g (0. 3 mol) の混合物を 1 時間還流した。

イソブタノール 30 ml を添加し、還流を 2 時間継続した。

混合物を室温に冷却し、粗製の生成物を濾過し、トルエンで洗浄し、エタノールと水との環流混合物より再結晶した。

融点 200°C の 1-([2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニルカルバモイル] メチル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの黄色結晶 37. 9 g が得られ、C₁₄H₁₈N₂O₄C1 と算出した元素分析の結果は下記の通りであった。

%	C	H	N	O	C1
理論値	47.26	5.10	19.68	17.99	9.96
実測値	48.04	5.20	19.87	17.03	10.28

c) 1-([2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニルカルバモイル] メチル)-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライドの還元

実施例 12、段階 b) に記載の操作により、還元を実行した。

前段階で得られた 1-([2-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-5-ニトロフェニ

ルカルバモイル] メチル} - 3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド 37.9 g から出発し、約 240°C で分解する 1 - { [5 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) フェニルカルバモイル] メチル} - 3 - メチル - 3 H - イミダゾール - 1 - イウム = クロライド = ジヒドロクロライドが得られ、¹H NMR は所望の生成物と合致していた。

応用実施例

(実施例 1 - 13 : 塩基性媒体中の染色)

下記の染色組成物を調製した（含量はグラム）。

(*) 共通染色支持体：

• 96° エタノール	20.0 g
• Protex社により	
“Massquol DTPA”の名で市販の、	
ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩	1.08 g
• 35%のA.M.を含有する水溶液としての	
メタ亜硫酸水素ナトリウム	0.58 g A.M.
• 20%アンモニア水溶液	1.0 g

使用時に、上記の各染色組成物を、pH 3 の 20 体積過酸化水素水溶液（6 重量%）と等量で混合した。

得られた各混合物を、90%の白髪を含有する、パーマネントウェーブのかかったまたはかかっていない白髪混じりの髪の房に 30 分間適用した。その後毛房を濯ぎ、標準的シャンプー洗浄し、濯ぎ及び乾燥させた。

得られた色合いを下記の表に示した。

実施例	染色 pH	パーマネントウェーブの かかっていない繊に得られた色合い	パーマネントウェーブを かけた繊に得られた色合い
1	10 ± 0.2	灰紫色	濃紫色
2	10 ± 0.2	濃青	濃青
3	10 ± 0.2	金色ベージュ	金灰色
4	10 ± 0.2	虹色を帯びた金灰色	自然な董色
5	10 ± 0.2	マットな金色	マットな金色
6	10 ± 0.2	マットな金灰色	マットな金灰色
7	10 ± 0.2	灰色	灰色
8	10 ± 0.2	緑青	緑青
9	10 ± 0.2	やや虹色を帯びた マホガニー	やや虹色を帯びた マホガニー
10	10 ± 0.2	マホガニー灰色	董灰色
11	10 ± 0.2	灰色	灰色
12	10 ± 0.2	虹色紫	虹色紫
13	10 ± 0.2	虹色マホガニー	虹色マホガニー

(実施例 14 - 17 : 塩基性媒体中の染色)

下記の染色組成物を調製した (含量はグラム) 。

実施例	14	15	16	17
3-[2-(2,5-ジアミノフェニル)エチル]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライド (化学式(I)の化合物)	0.98	-	-	-
1-{2-[(4-アミノフェニル)エチルアミノ]エチル}-3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライド (化学式(I)の化合物)	-	1.06	-	-
N,N-ビス[2-(3-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム)-エチル]-4-アミノアニリン=ジクロライド=モノヒドロクロライド=モノハイドラー (化学式(I)の化合物)	-	-	1.41	-
3-[2-(4-アミノフェニルアミノ)フタル基]-1-メチル-3H-イミダゾール-1-イウム=クロライド=ジヒドロクロライド (化学式(I)の化合物)	-	-	-	1.06
2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-ヘンゼンジヒドロクロライド(カブラー)	0.723	-	-	-
3-アミノフェノール(カブラー)	-	0.327	-	-
6-ヒドロキシイントール(カブラー)	-	-	0.399	-
5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール (カブラー)	-	-	-	0.498
共通染色支持体	(*)	(*)	(*)	(*)
脱イオン水	全体を100gとする量			

(*) 共通染色支持体 :

これは、上記染色実施例1から13に使用したものと同様である。

使用時に、上記の各染色組成物を、pH3の20体積過酸化水素水溶液(6重量%)と等量で混合した。

得られた各混合物を、90%の白髪を含有する、パーマメントウェーブのかか

ったまたはかかっていない白髪混じりの髪の房に30分間適用した。その後毛房を濯ぎ、標準的シャンプー洗浄し、濯ぎ及び乾燥させた。

得られた色合いを下記の表に示した。

実施例	染色 pH	得られた色合い
14	10 ± 0.2	董青色
15	10 ± 0.2	董灰色を帯びた栗色
16	10 ± 0.2	銅金色を帯びた明るい栗色
17	10 ± 0.2	紫色

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 98/01535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D233/54 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 616 439 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 15 October 1962 see page 23 - page 24; example 15 see page 20 - page 22; example 13 see page 14 - page 16; example 9 --- DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 30 August 1962 see column 4 - column 5: example 1 ---	1,2,5
X		1,3,5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 September 1998

08/10/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 MV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
inal Application No
PCT/FR 98/01535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 April 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; table 1, compound n°.1* see page 1994, column 1, paragraph 5 ----	1,3,5
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 June 1993 cited in the application see the whole document ----	1-21
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) 17 April 1969 * the whole document; in particular, column 7 - column 8, example 2*	1-7
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 see the whole document -----	1-7
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 1 February 1965 see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	rnal Application No
PCT/FR 98/01535	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
BE 616439	A	NONE			
DE 1135589	B	NONE			
EP 0544400	A 02-06-1993	US 5139532 A		18-08-1992	
		CA 2080412 A		28-05-1993	
		DE 69209011 D		18-04-1996	
		DE 69209011 T		07-11-1996	
		ES 2085574 T		01-06-1996	
		US 5198584 A		30-03-1993	
DE 1292784	B	GB 909700 A			
		LU 36853 A			
		NL 122875 C			
		NL 236431 A			
		US 3100739 A		13-08-1963	
WO 9501772	A 19-01-1995	AU 687849 B		05-03-1998	
		AU 7344894 A		06-02-1995	
		CA 2142091 A		19-01-1995	
		CN 1111444 A		08-11-1995	
		EP 0658095 A		21-06-1995	
		JP 8501322 T		13-02-1996	
		MX 9405076 A		31-01-1995	
		US 5733343 A		31-03-1998	
FR 1391675	A 23-06-1965	BE 642008 A		30-06-1964	
		CH 426876 A			
		CH 427150 A			
		DE 1492066 A		23-07-1970	
		DE 1794332 A		10-02-1972	
		FR 87902 E		20-01-1967	
		GB 1053535 A			
		NL 126022 C			
		NL 302452 A			
		US 3442895 A		06-05-1969	
		US 3467483 A		16-09-1969	
		US 3528972 A		15-09-1970	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード' (参考)
C 0 7 D 233/61	1 0 2	C 0 7 D 233/61	1 0 2
C 0 9 B 57/00		C 0 9 B 57/00	V
D 0 6 P 1/32		D 0 6 P 1/32	
(81)指定国			EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW